

•化学实验•

doi: 10.3866/PKU.DXHX202212026

www.dxhx.pku.edu.cn

基于智能手机的丙酮碘化反应改进实验

张越, 于海英, 郝俊生*, 蒋悦, 王子为, 黄冰

山西大学化学化工学院, 化学国家级实验教学示范中心(山西大学), 太原 030006

摘要: 传统的“丙酮碘化反应”实验中不可避免地存在盐酸挥发导致的腐蚀和刺激性, 以及分光光度测试时的温度和时间与实际反应过程不一致等问题。本改进实验针对上述问题, 设计了新型玻璃反应器, 构建了基于智能手机的比色检测系统, 并提出了相应的检测方法。改进后的实验避免了盐酸挥发引起的仪器腐蚀和对人体的刺激, 提高了实验数据的准确性, 加深了学生对Lamber-Beer定律及其偏移现象的理解。此外, 改进后的实验不需要分光光度计即可完成, 不但提高了该实验的普及性和趣味性, 还为疫情期间开展线上实验教学提供了新的解决思路。

关键词: 丙酮碘化; 智能手机; 比色法

中图分类号: G64; O6

Improved Experiment for Iodination of Acetone Based on Smartphone Reactor

Yue Zhang, Haiying Yu, Junsheng Hao *, Yue Jiang, Ziwei Wang, Bing Huang

National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, China.

Abstract: In the traditional “acetone iodination” experiment, there are problems such as corrosion, irritation caused by HCl volatilization, and inconsistent temperature or time between the spectrophotometric test and the actual reaction process. These problems are inevitably encountered and have not been effectively addressed. With a focus on these problems, the improved experiment presented a colorimetric analysis system based on a smartphone and new glass reactor; the test method was also proposed. The improved experiment avoids instrument corrosion, human body stimulation caused by HCl, improves the accuracy of the experimental data, and is helpful for students to gain theoretical and experimental expertise on the Lambert-Beer law and its offset phenomenon. In addition, since a spectrophotometer is not required, the improved experiment is easier to popularize and more interesting. It also provides a new strategy for online experimental teaching under difficult conditions such as the epidemic.

Key Words: Acetone iodination; Smartphone; Colorimetry

“丙酮碘化反应”是研究复杂反应动力学的一个典型物理化学实验, 广泛用于国内外本科阶段的物理化学实验教学中。该实验通过测定反应体系的吸光度与反应时间的关系确定反应速率, 通过改变反应物浓度获得反应级数, 进而可获得反应速率常数、反应活化能等信息^[1]。

在实际教学中, 我们发现该实验存在以下问题: (1) 反应温度与吸光度测量温度不一致。对于未配置恒温比色架的分光光度计, 需要学生定时将恒温水浴中的反应液转移到比色皿, 并测试吸光

收稿: 2022-12-08; 录用: 2023-01-04; 网络发表: 2023-03-27

*通讯作者, Email: jshao@sxu.edu.cn

基金资助: 山西省高等学校教学改革项目(J2021097, J2020013); 山西省研究生教育教学改革课题(2021YJJG009)

度。转移过程、测试过程的温度均与反应温度不一致。即使配置了恒温比色架, 仍然无法避免转移过程导致的温度变化。(2) 吸光度数据读取时间与实际反应进程不同步。当反应在较高温度下进行, 吸光度变化较快, 难以保证对应时间的准确性。(3) 由于无法对比色皿中反应液进行搅拌, 因而反应液混合程度、温度均匀程度都对实验结果产生较大影响。(4) 反应液转移过程中, 盐酸挥发易导致实验者眼部流泪、打喷嚏、流鼻涕、咳嗽等问题。(5) 分光光度测试过程中, 盐酸挥发使分光光度计易被腐蚀。(6) 为保证学生有足够操作时间, 该反应通常在25 °C下进行。然而该温度下普通恒温水浴难以满足控温要求。当反应在35 °C下进行, 反应液在5–8 min内即呈现无色, 因此必须配备恒温比色系统。这些问题对丙酮碘化实验的硬件设备提出较高要求。

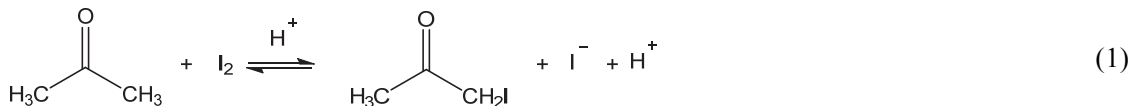
针对丙酮碘化反应实验中存在的具体问题, 我们在设计原位玻璃反应器基础上, 构建了基于智能手机的比色检测系统, 并提出了相应的检测方法。与传统实验相比, 改进的丙酮碘化反应实验具有以下特点: (1) 丙酮碘化反应在玻璃反应器中进行, 利用手机对反应状态进行了实时原位监测, 反应温度由循环水浴控制。该装置解决了传统实验中因反应液转移造成的温度不一致问题, 消除了盐酸挥发对实验仪器和实验人员的影响, 通过磁力搅拌解决了反应的传热、传质问题。(2) 通过手机实时记录反应体系颜色变化, 实现实验数据的准确采集, 消除数据读取与实际反应进程不一致的问题。(3) 将图片RGB信息与碘浓度关联, 实现了基于比色法的碘浓度定量分析。(4) 通过自主搭建测试装置, 在提高实验趣味性的同时, 深化学生对吸光光度法定量分析的原理理解。

1 实验部分

1.1 实验原理

1.1.1 丙酮碘化反应速率常数的测定

丙酮碘化反应是一个复杂反应, 其总包反应为:



假设该反应的反应速率方程为:

$$-\text{d}C_{\text{碘}}/\text{d}t = kC_{\text{丙酮}}^x C_{\text{酸}}^y C_{\text{碘}}^z \quad (2)$$

其中 k 为反应速率常数; $C_{\text{丙酮}}$ 、 $C_{\text{酸}}$ 、 $C_{\text{碘}}$ 分别为丙酮、氢离子、碘的浓度($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$); x 、 y 、 z 分别代表丙酮、氢离子和碘的分级数。将该式取对数得:

$$\lg(-\text{d}C_{\text{碘}}/\text{d}t) = \lg k + x\lg C_{\text{丙酮}} + y\lg C_{\text{酸}} + z\lg C_{\text{碘}} \quad (3)$$

实验表明, 该反应的速率几乎与卤素的种类及其浓度无关, 但却与溶液中的丙酮和氢离子浓度密切相关, 故 $z = 0$ 。固定 $C_{\text{酸}}$ 、 $C_{\text{碘}}$ 浓度不变, 改变 $C_{\text{丙酮}}$ 浓度, 并测定相应混合体系的反应速率($-\text{d}C_{\text{碘}}/\text{d}t$)。以 $\lg(-\text{d}C_{\text{碘}}/\text{d}t)$ 对 $\lg C_{\text{丙酮}}$ 作图, 所得直线的斜率即为 x 值。同理, 保持 $C_{\text{丙酮}}$ 、 $C_{\text{碘}}$ 浓度不变, 改变 $C_{\text{酸}}$ 浓度, 可以得到 y 值。

根据式(3), 由反应级数、反应速率和浓度数据可以算出速率常数 k 。改变反应温度进行同样测定, 可得到另一反应温度下的 k 值。根据Arrhenius方程, 可得反应活化能 E_a 。

1.1.2 基于图像RGB信息的比色分析

在化学分析中, 可以用比较颜色的深浅来测定溶液中该种有色物质的浓度, 这种测定方法称为比色分析法^[2,3]。在本实验中, 利用手机拍摄反应体系的颜色变化, 通过ImageJ软件或手机“实时取色器”APP获取图像的红色(R)、绿色(G)、蓝色(B)强度数值, 根据式(4)计算R、G、B归一化后G的比例 G_n :

$$G_n = G/(R + G + B) \quad (4)$$

1.2 试剂或材料

2.000 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 丙酮溶液(准确配制), 2.000 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl溶液(标定), 2.000×10^{-2} $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 碘溶液(标

定)。

1.3 仪器和表征方法

玻璃夹套反应瓶1个, 100 mL锥形瓶8个, 50 mL容量瓶16个, 5 mL移液管3支, 10 mL移液管3支, 恒温水浴, 磁力搅拌器, LED光源(色温9000 K, 3 W); 智能手机, ImageJ公共图像处理软件或手机“实时取色器”APP。

改进的比色测试系统如图1所示。在黑色内壁的纸板箱一端开孔; 将手机摄像头对准开孔处并贴紧固定; 将连接好恒温循环水浴的玻璃夹套反应器置于磁力搅拌器上, 并对准光路。为了避免测量值的波动, 系统在组装后保持固定。

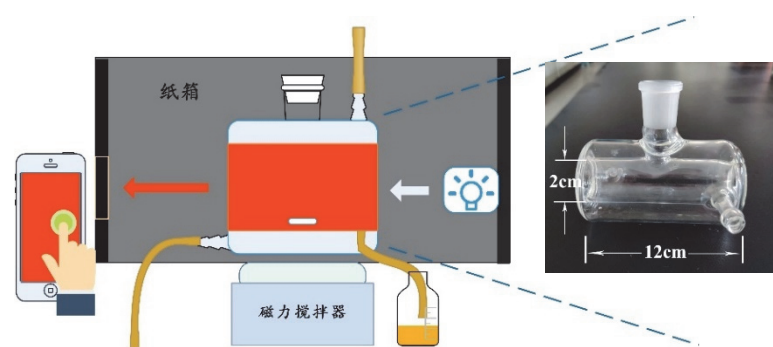


图1 装置示意图

1.4 实验步骤/方法/现象

1.4.1 工作曲线测定

- ① 配制一系列浓度在 2.000×10^{-4} – $1.600 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的碘溶液。
- ② 用手机拍摄30 °C、35 °C碘溶液在玻璃夹套反应器中的颜色状态。
- ③ 计算图片R、G、B信息, 得到对应 G_n , 并绘制 $C_{\text{碘}}-G_n$ 工作曲线。

对于ImageJ软件, 使用“Rectangle”选取图片分析区域, 随后用“Analyze”功能中的“Color Histogram”即可统计出该区域的RGB信息。对于手机“实时取色器”APP, 须选取分析区域中多点的RGB信息, 并求平均值。

1.4.2 丙酮碘化反应过程测定

- ① 打开循环水浴, 设定水浴温度30 °C; 碘溶液在30 °C下恒温。
- ② 按表1中体积, 在50 mL容量瓶中加入盐酸溶液、丙酮溶液以及30 mL蒸馏水, 30 °C下恒温。
- ③ 在容量瓶中加入表1中对应体积的碘溶液, 用蒸馏水定容。
- ④ 将反应液加入到玻璃夹套反应器中, 开始计时。
- ⑤ 每2 min拍摄反应液颜色状态(也可采用录影模式)。
- ⑥ 清洗、润洗反应器后, 按照上述方法对其余体系进行测量。
- ⑦ 设定反应温度35 °C, 重复上述测量步骤。

表1 反应体系各组分加入体积

反应体系序号	HCl溶液(mL)	碘溶液(mL)	丙酮溶液(mL)	反应体系序号	HCl溶液(mL)	碘溶液(mL)	丙酮溶液(mL)
1	5.00	5.00	5.00	5	5.00	5.00	4.00
2	4.00	5.00	5.00	6	5.00	5.00	6.00
3	6.00	5.00	5.00	7	5.00	5.00	7.00
4	7.00	5.00	5.00				

2 结果与讨论

2.1 工作曲线

实验分别测定30 °C、35 °C下, 浓度在 2.000×10^{-4} – $1.600 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的碘溶液的颜色状态。用ImageJ软件或“实时取色器”APP对相关图片进行RGB分析, 并按照式(4)计算 G_n , 结果如表2所示。

表2 不同浓度碘溶液图像及RGB信息

温度	$C_{\text{碘}} \times 10^{-3} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	碘溶液图像	R	G	B	G_n
30 °C	1.600		231.735	69.876	16.245	0.220
	1.400		234.777	87.151	14.622	0.259
	1.200		240.989	100.451	11.434	0.285
	1.100		236.377	110.058	2.620	0.315
	0.800		240.917	127.720	1.630	0.345
	0.600		233.101	141.408	1.147	0.376
	0.500		231.066	151.543	1.338	0.395
	0.400		226.521	159.195	4.105	0.408
	0.200		224.618	189.221	95.158	0.372
拟合结果			$G_n = -154.488 \times C_{\text{碘}} + 0.470$ $R^2 = 0.9987$			
35 °C	1.600		239.093	72.605	14.862	0.222
	1.400		241.668	85.028	14.037	0.250
	1.200		247.559	98.257	12.857	0.274
	1.100		251.605	123.512	12.884	0.318
	0.800		253.560	144.534	13.048	0.352
	0.600		254.816	170.479	13.144	0.389
	0.500		254.680	180.722	12.428	0.404
	0.400		254.426	195.313	16.626	0.419
	0.200		250.208	219.079	132.278	0.364
拟合结果			$G_n = -169.344 \times C_{\text{碘}} + 0.487$ $R^2 = 0.9961$			

根据表2中 $C_{\text{碘}}$ 与 G_n 数值, 建立 $C_{\text{碘}}$ – G_n 工作曲线, 并进行线性拟合。结果如图2所示, $C_{\text{碘}}$ 在 4.000×10^{-4} – $1.600 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围之内时, $C_{\text{碘}}$ 与 G_n 具有良好的线性关系。但在 $2.000 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度时, 出现了与Beer定律相似的吸光度与浓度的偏离。

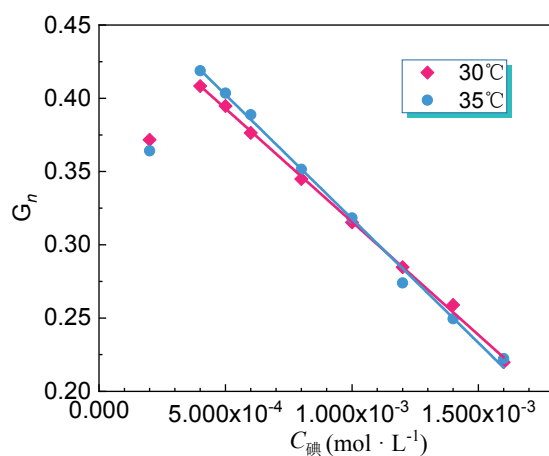


图2 不同温度下 $C_{\text{碘}}$ 与 G_n 的关系

2.2 反应级数、反应速率常数及反应活化能的确定

测定表1中各体系不同时间的颜色状态, 并进行RGB分析, 得到 G_n 与反应时间的关系。30 °C、35 °C下1–7号反应体系 G_n 与反应时间关系如图3所示。

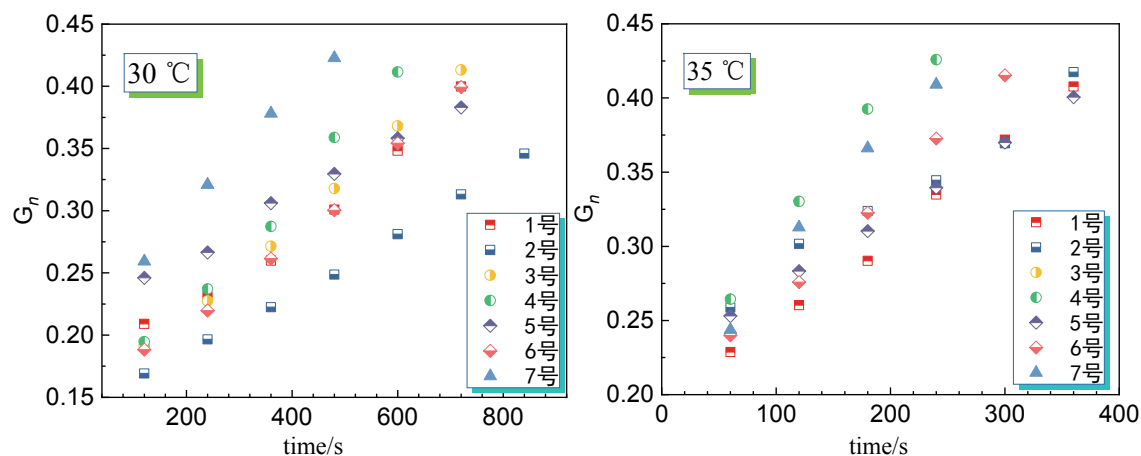


图3 不同温度下 C_n 与 G_n 的关系

从工作曲线拟合结果可知, C_n 在 4.000×10^{-4} – $1.600 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围与 G_n 有良好线性关系。因此, 各体系的反应速率可以用 G_n 与反应时间的关系表示, 其中 b 为工作曲线斜率:

$$-dC_n/dt = (dG_n/dt) \times (1/b) \quad (5)$$

对于1–4号反应体系, 可认为 $C_{\text{丙酮}}$ 、 C_n 浓度固定, $C_{\text{酸}}$ 浓度改变。因此以 $\lg(-dC_n/dt)$ 对 $\lg C_{\text{酸}}$ 作图, 线性拟合斜率为酸的分级数 y 。同理, 对于1、5、6、7号反应体系, 可认为 $C_{\text{酸}}$ 、 C_n 浓度不变, 只改变了 $C_{\text{丙酮}}$ 浓度。因此, 以 $\lg(-dC_n/dt)$ 对 $\lg C_{\text{丙酮}}$ 作图, 线性拟合所得斜率即为丙酮的分级数 x 。结果如图4所示。

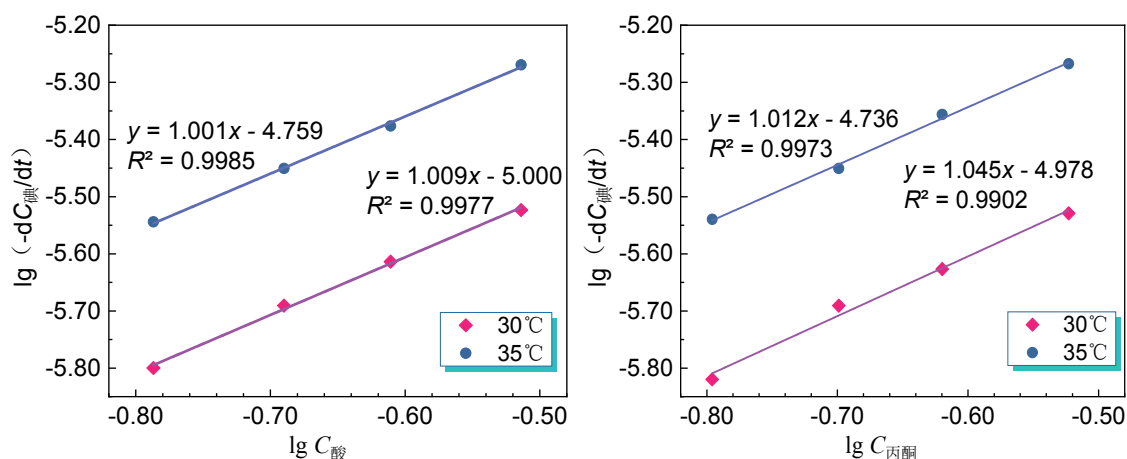


图4 根据 $\lg(-dC_n/dt)$ 与 $\lg C_n$ 、 $\lg C_{\text{丙酮}}$ 关系确定反应级数

将反应级数、相应的反应速率和 $C_{\text{丙酮}}$ 、 C_n 带入反应速率方程(式(3)), 可得到不同反应温度下的反应速率常数。根据Arrhenius方程计算得到反应的活化能 E_a 。结果如表3所示, 本改进实验所得反应分级数接近1, 活化能 $E_a = 85.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 与从文献速率常数计算得到的反应活化能 $86.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 接近^[1]。

表3 不同温度下测得的反应速率、反应级数、反应速率常数

温度	反应体系序号	反应速率($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	分级数 x, y	反应速率常数($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
30 °C	1	2.08×10^{-6}	$x = 1.05 \approx 1$	5.17×10^{-5}
	2	1.59×10^{-6}	$y = 1.01 \approx 1$	
	3	2.43×10^{-6}		
	4	3.00×10^{-6}		
	5	1.51×10^{-6}		
	6	2.36×10^{-6}		
	7	2.96×10^{-6}		
35 °C	1	3.54×10^{-6}	$x = 1.01 \approx 1$	8.93×10^{-5}
	2	2.85×10^{-6}	$y = 1.00 \approx 1$	
	3	4.20×10^{-6}		
	4	5.30×10^{-6}		
	5	2.89×10^{-6}		
	6	4.41×10^{-6}		
	7	5.40×10^{-6}		

2.3 教学模式探索

线上虚拟仿真实验教学中,我们发现“丙酮碘化反应”虚拟仿真实验并不能直观模拟出反应体系吸光度与时间关系。为此,我们提出了真实实验数据处理与线上虚拟仿真实验相结合的教学模式。实验教师对实验颜色变化进行视频录制,并将视频发送给学生。学生通过Potplayer共享播放器进行截屏,通过ImageJ软件读取截屏图像RGB信息,按照本实验方法进行数据分析与计算。视频图像不但真实反映了丙酮碘化过程中因碘浓度降低导致的颜色变化,还使学生直观了解了碘浓度对溶液吸光性能的影响,激发了学习兴趣。

3 结语

根据“丙酮碘化反应”实验中存在的问题,本改进实验在设计新型玻璃夹套反应器基础上,构建基于智能手机的比色分析系统,建立符合“丙酮碘化反应”的检测方法。改进后的实验避免了盐酸挥发引起的仪器腐蚀和对人体的刺激,提高了实验结果准确度,加深了学生对Lamber-Beer定律及比色分析的理解。

参 考 文 献

- [1] 复旦大学等,编.庄继华等,修订.物理化学实验.第3版.北京:高等教育出版社,2004:107-111.
- [2] 方国铭,胡国成.光电比色计和分光光度计.北京:计量出版社,1983:40-65.
- [3] Hussain, C. M.; Dolak, I. Spectrometric Measurements. In *Smartphone: A New Perspective in Analysis*; Hussain, C. M. Ed.; Elsevier: Amsterdam, the Netherlands, 2021; pp. 73-84.